

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3606479 A1

⑳ Aktenzeichen: P 36 06 479.3
㉑ Anmeldetag: 28. 2. 86
㉒ Offenlegungstag: 3. 9. 87

⑤ Int. Cl. 4:
C08 G 65/20
C 08 G 65/10
C 08 G 65/08
// C08G 18/48,63/66

Behördenstempel

DE 3606479 A1

㉓ Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉔ Erfinder:
Müller, Herbert, Dr., 6710 Frankenthal, DE

⑤ Verfahren zur Herstellung von Polyoxibutylendioxyalkylenglykolen mit enger Molekulargewichtsverteilung und vermindertem Gehalt an oligomeren cyclischen Ethern

Verfahren zur diskontinuierlichen Herstellung von Polyoxibutylendioxyalkylenglykolen durch Copolymerisation von Tetrahydrofuran mit einem 1,2-Alkylenoxid in Gegenwart von Verbindungen mit reaktivem Wasserstoff, wobei die Polymerisation an einem Bleicherde- oder Zeolith-Katalysator durchgeführt wird, bei dem man das 1,2-Alkylenoxid dem Reaktionsgemisch so zuleitet, daß die Konzentration des 1,2-Alkylenoxids im Reaktionsgemisch während der Polymerisation unter 2 Gew.-% gehalten wird.

DE 3606479 A1

Patentansprüche

1. Verfahren zur diskontinuierlichen Herstellung von Polyoxibutylpolyoxialkylenglykolen durch Copolymerisation von Tetrahydrofuran mit 1,2-Alkylenoxiden in Gegenwart von Verbindungen mit reaktivem Wasserstoff, wobei die Polymerisation an einem Bleicherde-oder Zeolith-Katalysator durchgeführt wird und wobei man gegebenenfalls gebildete Estergruppen enthaltende Copolymere auf an sich übliche Weise verseift, dadurch gekennzeichnet, daß man das 1,2-Alkylenoxid dem Reaktionsgemisch so zuleitet, daß die Konzentration des 1,2-Alkylenoxids im Reaktionsgemisch während der Polymerisation unter 2 Gew.-% gehalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Konzentration des 1,2-Alkylenoxids im Reaktionsgemisch im wesentlichen konstant hält.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als 1,2-Alkylenoxid Ethylenoxid und/oder 1,2-Propylenoxid verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Molverhältnis des eingesetzten Tetrahydrofurans zur Summe des in die Reaktion eingebrachten 1,2-Alkylenoxids zwischen 15 : 1 bis 2 : 1 hält.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Copolymerisation bei einer Reaktionstemperatur von 0 bis 70°C unter Normaldruck durchgeführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbindung mit reaktivem Wasserstoff Wasser verwendet.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbindung mit reaktivem Wasserstoff eine Carbonsäure verwendet.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Bleicherde/Zeolith-Katalysator mit einem Wassergehalt von unter 0,5 Gew.-% verwendet.

Beschreibung

Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur diskontinuierlichen Herstellung von Polyoxibutylpolyoxialkylenglykolen durch Copolymerisation von Tetrahydrofuran mit 1,2-Alkylenoxiden an Bleicherdekatalysatoren, bei dem man Copolymere mit besonders enger Molekulargewichtsverteilung und mit einem geringen Gehalt an verunreinigenden oligomeren cyclischen Ethern erhält.

In der GB-PS 8 54 958 wird ein Verfahren zur Copolymerisation von Tetrahydrofuran und Alkylenoxiden beschrieben, bei dem man die Polymerisation in Gegenwart von Verbindungen mit reaktivem Wasserstoff und an Bleicherde-Katalysatoren durchführt. Bei diesem Verfahren fallen als Nebenprodukte verhältnismäßig große Mengen niedermolekularer Produkte an, die überwiegend aus oligomeren cyclischen Ethern bestehen. Die Molekulargewichtsverteilung der Polyoxibutylpolyoxialkylenglykole ist sehr breit. Sie kann abhängig vom mittleren Molekulargewicht einen Heterogenitätsquotienten M_w/M_n von 3 bis 4 für den Molekulargewichtsbereich 1000 bis 2000 annehmen (M_w = Gewichtsmittelmolekulargewicht und M_n = Zahlenmittelmolekulargewicht).

Die oligomeren cyclischen Ether sind unerwünschte

Verunreinigungen der Polymerisate, da sie inertes Material darstellen und die Qualität der aus den polymeren Glykolen hergestellten Endpolymerisate vermindern. So setzt das Inertmaterial das mechanische Niveau der aus den Copolymeren hergestellten Polyurethane herab. Die Oligomeren können an der Oberfläche der Fertigprodukte ausschwitzen oder von Lösungsmitteln herausgelöst werden, wodurch die Formstabilität der Formkörper beeinträchtigt wird. Zu ihrer Verminderung sind schon verschiedene Vorschläge gemacht worden. So wird z. B. in der EP-A-6 107 der Vorschlag gemacht, die Copolymerisate bei höherer Temperatur mit einem aktivierten Montmorillonit zu behandeln. Bei diesem Verfahren, bei dem die oligomeren cyclischen Ether einer aufwendigen Depolymerisation in Gegenwart der erwünschten Polymerisate unterworfen werden, wird eine quantitative Entfernung der cyclischen Ether nicht erreicht. Zur Vermeidung dieser Nachteile wird in der US-PS 41 27 513 der Vorschlag gemacht, als Katalysator einen besonders aktivierten Montmorillonit zu verwenden, der dadurch entsteht, daß man die Säureaktivierung der Bleicherde mit höherkonzentrierten Säuren vornimmt, so daß die austauschbaren Alkali- und Erdalkali-Ionen nahezu vollständig durch Wasserstoff substituiert werden. Nachteilig sind bei diesem Prozeß die hohe Farbzahl der Polymerisate, eine verhältnismäßig geringe Polymerisationsgeschwindigkeit und ein Anteil an oligomeren cyclischen Ethern, der immer noch bei 5 bis 6 Gew.-% liegt.

Ein weiterer Verbesserungsvorschlag für die Copolymerisation von Alkylenoxiden mit Tetrahydrofuran unter dem katalytischen Einfluß von aktivierter Bleicherde ist der US-PS 42 28 272 zu entnehmen. Er sieht die Verwendung von Bleicherden mit einem bestimmten spezifischen Porenvolumen, einer definierten Katalysatoroberfläche und einem definierten Porendurchmesser vor. Nach diesem Verfahren sollen Produkte mit verbesserter Farbzahl bei erhöhter Polymerisationsgeschwindigkeit erhalten werden. Ihr Oligomergehalt ist aber mit etwa 4 Gew.-% (vgl. Spalte 5, Zeilen 14 und 15) für die Anwendung der Copolymeren zur Herstellung von Polyurethanen, an die höhere mechanische Ansprüche gestellt werden, zu hoch. Bekanntlich liefern alle Verfahren zur Copolymerisation von Alkylenoxiden mit Tetrahydrofuran in Gegenwart von Bleicherden hochmolekulare Copolymere mit endständigen Hydroxylgruppen, die stets durch einen mehr oder weniger hohen Gehalt an macrocyclischen Polyethern ohne Hydroxylgruppen verunreinigt sind. Deshalb wurden auch Vorschläge gemacht, die cyclischen Ether durch eine Extraktion mit Kohlenwasserstoffen, Wasser oder überkritischen Gasen (US-Patentschriften 45 00 705, 42 51 654 und 43 06 058) zu entfernen.

In der DE-OS 33 46 136 wird ein Verfahren zur Copolymerisation von Alkylenoxiden und Tetrahydrofuran beschrieben, bei dem sich der Anfall an cyclischen oligomeren Ethern dadurch unter 2 Gew.-% zurückdrängen läßt, daß man kontinuierlich in einem Reaktor polymerisiert und dem im Kreis geführten Reaktionsgemisch weniger als 30 Gew.-% an Frischzulauf aus Tetrahydrofuran und 1,2-Alkylenoxid zuführt. Bei diesem Verfahren ist nachteilig, daß Polymerisate entstehen, die eine breite Molekulargewichtsverteilung aufweisen. So liegt der Heterogenitätsquotient M_w/M_n hier bei über 4. Polyurethane oder auch Polyester, die aus diesen breitverteilten Copolymeren mit einem erhöhten Anteil an hochmolekularen Produkten hergestellt werden, sind für viele Anwendungsbereiche ungeeignet. Durch Kristallisations-

vorgänge und Separierung von Phasen im Fertigprodukt (durch Trübung und Opaleszenz erkennbar) wird dessen mechanisches Niveau herabgesetzt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung hochwertiger Copolymerer aus Tetrahydrofuran und 1,2-Alkylenoxiden zu finden, bei dem die Bildung merklicher Mengen an oligomeren cyclischen Ethern vermieden wird und Copolymerisate mit einer engen Molekulargewichtsverteilung M_w/M_n von 1,5 bis 2,8 für Molekulargewichte zwischen 1000 und 2000 erhalten werden.

Dieses Ziel wurde dadurch erreicht, daß man Tetrahydrofuran mit 1,2-Alkylenoxid in Gegenwart von Verbindungen mit reaktivem Wasserstoff an einem Bleicherde- oder Zeolith-Katalysator diskontinuierlich in der Weise polymerisiert, daß man das 1,2-Alkylenoxid dem Reaktionsgemisch so zuleitet, daß die Konzentration des 1,2-Alkylenoxids im Reaktionsgemisch während der Polymerisation unter 2 Gew.-% gehalten wird.

Als 1,2-Alkylenoxide kommen substituierte oder unsubstituierte Alkylenoxide in Betracht. Als Substituenten seien z. B. lineare oder verzweigte Alkylgruppen mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 2 C-Atomen, Phenylreste, durch Alkyl- und/oder Alkoxygruppen mit 1 bis 2 C-Atomen oder Halogenatomen substituierte Phenylreste oder Halogenatome, vorzugsweise Chloratome genannt. Besonders geeignete 1,2-Alkylenoxide sind z. B. 1,2-Butylenoxid, 2,3-Butylenoxid, Styroloxid, Epichlorhydrin und vorzugsweise Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid. Die 1,2-Alkylenoxide können einzeln oder in Form von Mischungen, beispielsweise als ein Gemisch aus Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxide verwendet werden.

Verbindungen mit reaktivem Wasserstoff sind beispielsweise Wasser, ein- und mehrwertige Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Ethylenglykol, Butylenglykol, Glycerin, Neopentylglykol und Butandiol-1,4 sowie insbesondere Carbonsäuren mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen. Es können auch Polyetheralkohole und Polyetherglykole, wie das Polytetramethylenetherglykol (PTHF) als Verbindung mit aktivem Wasserstoff bei der Copolymerisation verwendet werden. Die Verbindungen mit reaktivem Wasserstoff werden in Mengen von 0,5 bis 10 Mol%, bezogen auf das Tetrahydrofuran, eingesetzt. Am einfachsten und am wirtschaftlichsten gestaltet sich das Verfahren, wenn Wasser verwendet wird. Wasser und mehrwertige Alkohole führen zur Bildung von Polyetheralkoholen, die zwei- oder mehrfachfunktional sein können. Da man beim Einsatz von Carbonsäuren polymere Halbester erhält, unterwirft man die Estergruppen enthaltenden Copolymeren einer an sich üblichen Verseifung. Man verfährt dabei z. B. so, daß man die Copolymerisate in Anwesenheit oder Abwesenheit von inerten Lösungsmitteln mit wäßrigen Alkalihydroxiden erhitzt oder besser, z. B. nach Methoden, wie sie in der US-PS 24 99 725 oder in J. Am. Chem. Soc. 70, 1842, beschrieben werden, unter der katalytischen Wirkung eines Alkalialkoholes einer Umesterung mit z. B. Methanol, unterwirft.

Die als Katalysatoren zu verwendenden Bleicherden werden z. B. in Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, Band IV, Seiten 541 bis 545 beschrieben. Es sind natürliche oder synthetische Bleicherden, wie Aluminiumhydroxylikate oder Aluminiummagnesiumhydroxylikate vom Typ des Montmorillonits, die durch Säure in die Wasserstoffionenform überführt worden sind und z. B. unter der Bezeichnung [®]Tonsil im Handel erhältlich sind. Synthetische Bleicherden werden z. B. in der GB-PS 8 54 958 beschrieben. Auch syn-

thetische, zeolithische Alumosilikate, wie der im Handel befindliche Katalysator KC-Perlkator[®] D 10, eignen sich in der protonisierten Form als Katalysator. Bleicherden oder auch synthetische Zeolithe können bedingt durch ihre Herstellung wechselnde Wassermengen von ca. 1 bis 7 Gew.-% enthalten. Durch Trocknen oberhalb von 100°C verlieren diese Katalysatoren das adsorbierte Wasser, nehmen es an der Luft aber wieder begierig auf, da sie hygroskopisch sind. Für die Ausübung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind solche Bleicherdekatalysatoren gut geeignet, deren Wassergehalt unter 0,5, vorzugsweise unter 0,1 Gew.-%, insbesondere unter 0,05 Gew.-% liegt. Den natürlichen Bleicherden werden als Katalysatoren für das erfindungsgemäße Verfahren gegenüber den synthetischen Alumosilikaten der Vorzug gegeben.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird diskontinuierlich an festen Bleicherde- oder Zeolith-Katalysatoren durchgeführt. Damit das Gemisch aus Tetrahydrofuran, 1,2-Alkylenoxid und der Verbindung mit aktivem Wasserstoff intensiv miteinander in Berührung kommt, bewegt man entweder den Festkatalysator in den Ausgangskomponenten oder die Mischung der Reaktionskomponenten im Verhältnis zum statisch angeordneten Festkatalysator.

Im ersten Fall verwendet man z. B. gerührte Gefäße, in denen der Katalysator suspendiert ist. Im zweiten Falle verfährt man beispielsweise so, daß man das Gemisch der Reaktionskomponenten über den festangeordneten Katalysator leitet. Die zweite Verfahrensvariante wird aus verschiedenen Gründen bevorzugt. Sie ermöglicht z. B. eine saubere Temperaturführung und die Gewinnung eines katalysatorfreien Reaktionsgemisches.

Um den Katalysator als im Reaktor festangeordneten Katalysator verwenden zu können, verfährt man z. B. so, daß man handelsübliche wasserhaltige Bleicherde, z. B. mit Bindemitteln, insbesondere Wasser verknetet und zu Formkörpern verpreßt. Anschließend entwässert man die wasserhaltigen Formkörper oberhalb 100°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 150 bis 700°C bei Normaldruck oder bei vermindertem Druck, gegebenenfalls in Gegenwart von unter den Reaktionsbedingungen inerten Gasen, z. B. Edelgasen, wie Helium oder Argon oder insbesondere Stickstoff. Der Wassergehalt der Katalysatorformkörper liegt danach bei Werten unter 0,5 Gew.-%. Man reduziert ihn vorzugsweise auf einen Wert unter 0,2 Gew.-%. Die Bleicherdepreßlinge können z. B. die Form von Kugeln, Ringen, Zylindern oder Tabletten aufweisen. Bei Verwendung von kugelförmigen Bleicherdeformkörpern weisen die Kugeln im allgemeinen einen Durchmesser von 2 bis 15 mm, vorzugsweise von 3 bis 5 mm auf. Als zylinderförmige Formkörper werden im allgemeinen Zylinder mit einer Länge von 2 bis 15 mm und einem Durchmesser von 2 bis 6 mm verwendet. Nicht kugel- oder zylinderförmige Formkörper weisen im allgemeinen ein Volumen auf, das den zylinderförmigen Formkörpern entspricht. Auch ring- oder sternchenförmig verpreßte Formkörper, die bei sehr großer Oberfläche einen geringen Strömungswiderstand bieten, können mit Vorteil eingesetzt werden.

Die Katalysatorformkörper werden in dem Reaktor z. B. durch einfaches Aufschütten festangeordnet. Das durch das Reaktionsgemisch durchströmte Katalysatorbett muß auch nach längerem Betrieb nicht erneuert werden, da die Katalysatorformkörper ihre ursprüngliche feste Form behalten und keinen Abrieb erleiden.

Die Katalysatoren zeichnen sich durch einen geringen Aktivitätsverlust aus und besitzen eine fast unbegrenzt lange Lebensdauer.

Als Reaktoren eignen sich für das erfindungsgemäße Verfahren z. B. säulenförmige Reaktionsgefäße, die einen Querschnitt von beliebiger Form, beispielsweise eines Quadrates oder einer Ellipse aufweisen. Zweckmäßigerweise verwendet man langgestreckte zylinderförmige Reaktionsgefäße. Das Verhältnis von Innendurchmesser zur Länge des Reaktionsgefäßes beträgt im allgemeinen 1 : 2 bis 1 : 100, vorzugsweise 1 : 10 bis 1 : 40. Die Reaktoren können senkrecht oder waagrecht ausgerichtet sein und auch Zwischenlagen einnehmen. Vorzugsweise verwendet man als Reaktoren jedoch senkrecht stehende Röhrenöfen, bei denen der Rohrdurchmesser etwa 10 bis 100 mm beträgt, wenn die Wärmetönung im Reaktionsgefäß abgeführt werden soll. Will man die Temperatur durch einen im äußeren Kreislauf eingebauten Wärmetauscher regulieren, so kann man als Reaktor auch einen Schachtofen verwenden.

Durch den Reaktor wird das Gemisch der Ausgangsstoffe z. B. mittels einer Umlaufpumpe geleitet. Dabei hält man die Konzentration des Alkylendioxyds im Reaktionsgemisch während der Polymerisation unter 2 Gew.-%, vorteilhaft zwischen 0,1 und 1 Gew.-% und insbesondere bei 0,1 bis 0,5 Gew.-%. Gleichzeitig sorgt man für eine im wesentlichen konstante Konzentration des Alkylendioxyds im Reaktionsgemisch. Unter einer im wesentlichen konstanten Konzentration des Alkylendioxyds wird eine Konzentration verstanden, deren Abweichung nicht über 10% hinausgeht. Das Reaktionsgemisch wird so lange im Kreise gepumpt, bis der gewünschte Umsetzungsgrad erreicht ist. Die Dauer der Reaktionszeit, während der das Reaktionsgemisch über den im Reaktor angeordneten Katalysator gepumpt wird, kann in Abhängigkeit von der gewünschten copolymeren Zusammensetzung in verhältnismäßig weiten Grenzen variiert werden. Will man z. B. ein Copolymeres erhalten, das in der Endzusammensetzung etwa 20 Gew.-% Alkylendioxyd enthält, und hält man die Konzentration des Alkylendioxyds im Reaktionsgemisch während der gesamten Umsetzung konstant bei 0,2 bis 0,5 Gew.-%, so erreicht man nach ca. 5 bis 10 Stunden eine Umsetzung von ca. 50 Gew.-%, sofern sich Katalysatorvolumen und stündlich umgewälzte Reaktionsmischung etwa im Verhältnis 1 : 1 bis 1 : 5 bewegen. Das Verhältnis des Gesamtvolumens der Reaktionskomponenten zum Katalysatorvolumen liegt dabei zwischen den Werten 5 : 1 und 1 : 1. Die benötigte Reaktionszeit ist umgekehrt proportional zur angewendeten Alkylendioxydkonzentration in der Reaktionsmischung.

Die Einsatzstoffe Tetrahydrofuran und 1,2-Alkylendioxyde werden zweckmäßigerweise in möglichst reiner Form eingesetzt. Dadurch wird eine lange Lebensdauer der Katalysatoren gewährleistet. Das Tetrahydrofuran kann zum Zwecke der Reinigung vor der Polymerisation mit starken Mineralsäuren, organischen Sulfonsäuren, Silikaten und vorzugsweise Bleicherden nach dem in der EP-OS 3 112 beschriebenen Verfahren vorbehandelt werden. Es lassen sich verschiedene 1,2-Alkylendioxyde wie auch Mischungen verschiedener Verbindungen mit aktivem Wasserstoff gleichzeitig in einem Reaktionsansatz einsetzen.

Das Molverhältnis zwischen der eingesetzten Menge an Tetrahydrofuran und der Menge an 1,2-Alkylendioxyd liegt z. B. zwischen 15 : 1 und 2 : 1, vorzugsweise zwischen 10 : 1 und 5 : 1. Wichtig ist, daß man bei der Zugabe des 1,2-Alkylendioxyds dafür sorgt, daß dessen Konzen-

tration im Gemisch unter 2 Gew.-% bleibt. Es empfiehlt sich, das Molverhältnis der beiden Monomeren am Katalysator während der überwiegenden Reaktionszeit, vorzugsweise während 80 bis 99% der Gesamtreaktionszeit, möglichst konstant zu halten. Lediglich bei einer Nachreaktionszeit kann die Konzentration an Alkylendioxyd durch vollständige Abreaktion bis auf 0 fallen. Die wünschenswerte Konstanz der Alkylendioxyd-Konzentration im Reaktionsgemisch erreicht man dadurch, daß der Monomerenmischung das Alkylendioxyd in dem Maße zugeführt wird, wie sich dessen Konzentration durch Polymerisation im Reaktionsansatz verändert. Die Menge an Alkylendioxyd, die im gesamten zeitlichen Verlauf zur Polymerisation gebracht wird, kann in sehr breiten Grenzen schwanken. Copolymere, die sich zu interessanten Endprodukten verarbeiten lassen, enthalten z. B. 5 bis 50, insbesondere 10 bis 30 Gew.-% Alkylendioxyd. Nach Beendigung der Umsetzung ist Alkylendioxyd wünschenswerterweise vollständig umgesetzt, während überschüssiges Tetrahydrofuran, das in Abwesenheit des Alkylendioxyd am Katalysator nicht weiterreagiert, als Lösungsmittel für das Copolymere im Gemisch verbleibt. Die Konzentration des Polymeren im Tetrahydrofuran liegt z. B. bei 30 bis 60 Gew.-%.

Die Copolymerisation am festangeordneten Katalysatorbett oder im bewegten Katalysatorbett führt man zweckmäßig im Temperaturbereich von 0 bis 70°C, vorzugsweise zwischen 30 und 50°C bei Normaldruck durch. Es können aber auch höhere Reaktionstemperaturen zur Anwendung kommen, z. B. 70 bis 90°C. Jedoch ist es wegen der bei hohen Temperaturen geringen Löslichkeit von z. B. Ethylendioxyd angebracht, bei leicht erhöhtem Druck zu copolymerisieren.

Nach der bevorzugten Arbeitsweise leitet man das Gemisch der Ausgangsstoffe zur Copolymerisation durch den Reaktor, wobei man das den Reaktor verlassende Reaktionsgemisch durch erneute Zugabe von Alkylendioxyd auf die gewünschte und möglichst konstante Konzentration einstellt. Die Zugabe der Verbindung mit reaktivem Wasserstoff erfolgt in den meisten Fällen durch eine Konzentrationseinstellung im Tetrahydrofuran zu Beginn der Reaktion. Wenn es gewünscht wird, kann die Zugabe der Verbindung mit reaktivem Wasserstoff auch laufend erfolgen. Im allgemeinen wird man aber auf diese Maßnahme verzichten. Das Reaktionsgemisch, das laufend bei möglichst konstanter Alkylendioxyd-Konzentration gehalten wird, führt man solange im Kreise über das Katalysatorbett, bis die gewünschte Menge Alkylendioxyd, die später im Copolymerisat enthalten sein soll, der zuvor festgelegten Menge Tetrahydrofuran zugeführt wurde.

Im allgemeinen liegt die so benötigte Reaktionszeit für ein Reaktionsgemisch, das beispielsweise zu 50 Gew.-% aus Copolymerisat besteht, zwischen 2 und 20, vorzugsweise zwischen 4 und 10 Stunden. Die stationäre Alkylendioxyd-Konzentration im Reaktionsgemisch ist niedrig und wird zweckmäßigerweise wie oben ausgeführt im allgemeinen zwischen 0,1 und 2 Gew.-% eingehalten. Deshalb ist nur eine geringe Nachreaktionszeit erforderlich, um die Konzentration von Alkylendioxyd im Reaktionsgemisch an die Nachweisbarkeitsgrenze zurückzuführen. Nach 1 bis 3 Stunden Nachreaktionszeit ist im allgemeinen die Alkylendioxyd-Konzentration nahe 0. Will man auf diese Nachreaktionsphase, die zu einer geringen Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung führt, verzichten, um ein extrem eng verteiltes Polymerisat zu erhalten, so kann nach beendeter Polymerisation und Katalysatorabtrennung nicht umge-

setztes Alkylenoxid durch Destillation entfernt werden.

Da in der Reaktionsmischung, die vom Katalysatorbett getrennt ist, keine weitere Umsetzung erfolgt, verbleibt schließlich eine Lösung von Copolymerisat in Tetrahydrofuran, die im allgemeinen einen Copolymerisat-Gehalt von ca. 30 bis 70% Polymerisat aufweist. Das Polymerisat gewinnt man in reiner Form durch Abdampfen des nicht umgesetzten Tetrahydrofurans. Letzteres kann für eine neue Polymerisation verwendet werden.

Die Copolymerisation verläuft exotherm. Deshalb sorgt man durch Kühlung des Reaktors oder des Stromes des Reaktionsgemisches, der außerhalb des Reaktors im Kreislauf gepumpt wird, für Temperaturkonstanz.

Die bei der Copolymerisation erhaltenen Produkte, insbesondere solche mit Molekulargewichten von 300 bis 5000 sind für die Herstellung von Polyurethanen oder Polyestern hervorragend geeignet. Werden bei der Copolymerisation als Startermoleküle (Verbindungen mit reaktiven Wasserstoffatomen) Carbonsäuren verwendet, so entstehen primär Halbestere, die wie oben angegeben vor der Umsetzung mit Diisocyanaten oder Dicarbonsäuren zu den Glykolen verseift werden. Die aus dem Copolymeren hergestellten Fertigpolymerisate besitzen ein hohes mechanisches Niveau bei guter Kälte-, Mikroben- und Verseifungsfestigkeit. Im Vergleich zum homopolymeren Polytetramethylenetherglykol haben die Copolymere einen niedrigeren Erstarrungspunkt und eine geringere Viskosität. Sie lassen sich also ohne zusätzlichen Verflüssigungs- oder Schmelzprozeß bei der Weiterverarbeitung verwenden.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den erheblichen Vorteil, daß bei der Copolymerisation praktisch keine Nebenprodukte, insbesondere nur sehr geringe Anteile cyclischer Oligomere gebildet werden und daß die Reaktion zu einem vollständigen Umsatz des 1,2-Alkylenoxids und der Verbindung mit reaktivem Wasserstoff geführt werden kann. Je geringer die Alkylenoxid-Konzentration in der Reaktionsmischung ist, umso geringer ist der Anfall an unerwünschten oligomeren Ethern und umso geringer ist die Uneinheitlichkeit der Copolymeren. Obwohl diese wichtigen Vorteile durch eine verlängerte Reaktionszeit erkauft werden, stellt dies keinen nennenswerten ökonomischen Nachteil dar, zumal es sich um spezifisch billigen Reaktionsraum handelt. Unerwartet und mit den Erfahrungen auf dem Polymerisationsgebiet nicht ohne weiteres zu erklären, besitzen die erfindungsgemäß hergestellten Copolymere eine sehr enge Molekulargewichtsverteilung, die beispielsweise für Polymerisate mit dem Molekulargewicht um 1000 bis 1500 im Bereich eines Heterogenitätsquotienten M_w/M_n von 1,6 bis 2,2 liegt. Im allgemeinen entstehen nämlich bei der kontinuierlichen Polymerisation Polymere mit engerer Molekulargewichtsverteilung als bei der diskontinuierlichen Polymerisation. So weisen z. B. die durch kontinuierliche Polymerisation erhältlichen Polymerisate mit einem Molekulargewicht von 1000 bis 1500 im Durchschnitt Heterogenitätsquotienten M_w/M_n von 3,5 bis 4,5 auf.

Polymere mit enger Molekulargewichtsverteilung sind insbesondere bei der Weiterverarbeitung zu Polyurethanen oder Polyester eher geeignet, Produkte mit wertvollem mechanischem Niveau zu liefern, als Ersatzprodukte, die hinsichtlich der Molekulargewichtsverteilung sehr uneinheitlich sind. Unerwartet war auch, daß das erfindungsgemäße Verfahren Copolymerisate mit äußerst niedriger Farbzahl liefert. Dem Fachmann ist

nämlich bekannt, daß Alkylenoxid-Polymerisate, die man durch kationische Polymerisation erhält, meist tief gefärbt sind. Die Copolymerisate weisen pro Molekül 2 äquivalente Hydroxylgruppen auf. Erstaunlicherweise sind die Produkte fast zu 100% bifunktionell, obwohl von Alkylenoxid-Polymeren bekannt ist, daß sie meist keine strenge Bifunktionalität aufweisen.

Erstaunlicherweise erhält man bei der Verwendung von Bleicherde in getrocknetem Zustand (Wassergehalt unter 0,5 Gew.-%) besonders vorteilhafte Ergebnisse, obwohl die Polymerisation in Gegenwart von Wasser, z. B. als Verbindung mit reaktivem Wasserstoff durchgeführt wird. Unerklärlicherweise sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit ab, wenn man Bleicherden verwendet, die z. B. 1 bis 5 Gew.-% Wasser enthalten.

Ein wichtiger Vorteil des Verfahrens ist es, daß die Reaktionsgemische, in denen die Copolymeren in Konzentrationen von 40 bis 60% enthalten sind, nur der Befreiung von überschüssigem Tetrahydrofuran bedürfen, um der Endanwendung, z. B. der Herstellung von Polyurethanen zugeführt werden zu können, sofern man durch eine kurze Nachreaktionszeit für die vollständige Abreaktion des Alkylenoxids gesorgt hat. Das zweckmäßig durch Destillation im Vakuum zu entfernende Tetrahydrofuran kann erneut, ohne daß es einer Reinigungsoperation bedarf, für die Umsetzung verwendet werden.

Die folgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutern, ohne es zu begrenzen. Die genannten Teile sind Gewichtsteile, sie verhalten sich zu Volumenteilen wie Kilogramm zu Liter.

Beispiel 1 (s. Abbildung)

Marktgängiges technisches Tetrahydrofuran wurde nach Beispiel 1 der EP-PS 3 112 gereinigt. Aus Bleicherde, die im Handel unter der Bezeichnung "Tonsil Optimum FF" der Süd-Chemie AG, München erhältlich ist, wurden Strangpreßlinge mit einem Durchmesser von 2 bis 3 mm und einer durchschnittlichen Länge von 4 mm hergestellt und 4 Stunden bei 200°C und 40 mbar getrocknet. Der Wassergehalt nach Fischer betrug danach 0,03%.

Die Polymerisation wurde in einer Apparatur durchgeführt, deren Prinzip in der Abbildung wiedergegeben ist. Die getrockneten Strangpreßlinge wurden in ein mit einem thermostatisierten Kühlmantel versehenes Reaktionsrohr (1) mit einem Inhalt von 5000 Volumenteilen und einem Verhältnis von Durchmesser zu Länge von ungefähr 1 : 10 eingefüllt. Das Vorratsgefäß (2) mit einem Nutzvolumen von 7000 Volumenteilen wurde mit 5000 Teilen des gereinigten Tetrahydrofurans, 43 Teilen Wasser und 20,3 Teilen Ethylenoxid beschickt. Dabei wurden Tetrahydrofuran (4), Wasser (5) und Ethylenoxid (3) den dafür vorgesehenen Vorratsbehältern entnommen. Diese Mischung der Ausgangsverbindungen wurde auf das Katalysatorbett (1), dessen Temperatur auf 47 bis 49°C gehalten wurde, gegeben. Sobald das Katalysatorbett mit Frischzulauf gefüllt war, wurde im Vorratsgefäß noch einmal dieselbe Menge Frischzulauf hergestellt und diese nun fortlaufend über das Katalysatorbett geführt. Der Überlauf gelangte in das Vorratsgefäß (2) zurück. Durch kontinuierliches Eingasen von Ethylenoxid aus dem Vorratsgefäß (3) in die Zulaufmischung im Vorratsgefäß (2) wurde dafür gesorgt, daß die Ethylenoxid-Konzentration im Vorratsgefäß (2) konstant bei 0,4 Gew.-% gehalten wurde. Durch die Eingasmenge von 35 Teilen Ethylenoxid in der Stunde gelang

es, diese Konzentration in der Zulaufmischung aufrecht zu erhalten. Nach 9 Stunden Reaktionszeit waren 315 Teile Ethylenoxid in die Reaktionsmischung eingetragen. Man ließ das Reaktionsgemisch nun noch 4 Stunden bei Reaktionstemperatur nachreagieren. Dabei wurde das Reaktionsgemisch bei der Pumpenleistung von 15 l/h, die bei der gesamten Versuchsdauer konstant gehalten wurde, aus dem Vorratsgefäß (2) im Kreise über den Katalysator (1) geführt. Danach war die Ethylenoxid-Konzentration in der Zulaufmischung auf 0 Gew.-% abgesunken. Die insgesamt ein- und umgesetzte Ethylenoxid-Menge betrug 315 Teile.

Dem Vorratsgefäß (2) wurden durch Entleerung 5350 Teile Reaktionsmischung entnommen. Dieses erste Reaktionsgemisch wurde verworfen. Das Vorratsgefäß wurde anschließend erneut mit 5500 Teilen Frischzulauf beschickt, der aus 98,3% Tetrahydrofuran, 0,7% Wasser und 0,4% Ethylenoxid bestand. Diese Mischung wurde nun mit einer Pumpenleistung von 12000 Volumenteilen pro Stunde durch das Katalysatorbett (1) im Kreis geführt. Gleichzeitig wurden in das Reaktionsgefäß (1) 35 Teile Ethylenoxid stündlich eingegast, wodurch es gelang, die Konzentration an Ethylenoxid im Vorratsgefäß bei 0,4% zu halten. Nach 9 Stunden wurde die Ethylenoxid-Zufuhr unterbrochen. Das Reaktionsgemisch wurde noch 4 Stunden mit einer stündlichen Leistung von 12000 Volumenteilen pro Stunde im Kreise gepumpt. Das Reaktionsprodukt im Vorratsgefäß (2) wurde abgelassen und das Vorratsgefäß in der oben beschriebenen Weise erneut mit der Mischung aus Tetrahydrofuran, Wasser und Ethylenoxid beschickt. Dann wurde die Polymerisation wie oben beschrieben 9 Stunden lang bei weiteren 4 Stunden für die Nachreaktion ausgeführt. Das dabei erhaltene Reaktionsgemisch unterschied sich kaum noch von den Austrägen, die in 100 weiteren Polymerisationsansätzen dieser Art erhalten wurden.

Für die Isolierung des Copolymeren wurde das farblose Reaktionsgemisch (Farbzahl < 5 APHA) zunächst unter Normaldruck und dann im Vakuum bei 1 mbar bis 200°C im Filmverdampfer eingedampft. Das erhaltene Destillat bestand zu 98% aus reinem Tetrahydrofuran und zu 2% aus niedermolekularen Copolymeren mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von ca. 250. Aus der bei der Eindampfung erhaltenen Menge des Copolymeren errechnete sich ein 45%iger Umsatz des eingesetzten Tetrahydrofurans. Eingesetztes Ethylenoxid war vollständig umgesetzt worden und befand sich quantitativ mit einem Anteil von ca. 15 Gew.-% im erhaltenen Copolymerisat. Aus der Hydroxylzahl des Copolymeren errechnete sich dessen Molekulargewicht zu 1260. Die durch Gelpermeationschromatographie bestimmte Uneinheitlichkeit des Copolymeren war $M_w/M_n = 1,7$.

Beispiel 2

In ein thermostatisiertes und gerührtes Reaktionsgefäß mit 2000 Volumenteilen Reaktionsvolumen wurden 195 Teile der Bleicherdenstränge, wie sie im Beispiel 1 beschrieben sind, gegeben. Dann wurde das Reaktionsgefäß mit einer Mischung aus 950 Teilen Tetrahydrofuran und 40 Teilen Ameisensäure beschickt. Unter Rühren wurde das Gemisch dann gleichmäßig während 5 Stunden mit 10 Teilen Propylenoxid pro Stunde versetzt. Dadurch wurde die Propylenoxid-Konzentration im Umsetzungsgemisch konstant bei ... Gew.-% gehalten. Die Reaktionstemperatur betrug 50°C. Nach Zugabe der gesamten Propylenoxid-Menge wurde noch 4

Stunden bei Reaktionstemperatur gerührt. Durch Filtration wurde die erhaltene Lösung des Copolymeren vom Katalysator getrennt. Das Filtrat war frei von Propylenoxid und bestand aus 43% Copolymeren und 57% nicht umgesetztem Tetrahydrofuran, wie durch Eindampfen bei Normaldruck und im Vakuum festgestellt wurde. Das lösungsmittelfreie Copolymer hatte eine Verseifungszahl von 37 mg KOH und eine Hydroxylzahl von 13 mg KOH/g. Das Produkt enthielt weniger als 1% cyclische oligomere Ether. Das esterhaltige Polymerisat wurde nun mit der gleichen Menge Methanol und 10 Teilen Calciumhydroxid versetzt und destillativ an einer Kolonne mit 20 theoretischen Böden unter Abdestillieren des Methylformiats bei Normaldruck bei 32°C zum Glykol umgeestert. Nach vollständiger Umesterung wurde das als Umesterungskatalysator verwendete Calciumhydroxid abfiltriert und die methanolische Lösung des Copolymerisats zunächst bei Normaldruck später im Vakuum am Filmverdampfer vollständig eingedampft. Das erhaltene Polymerisat war esterfreies, reines Glykol mit einer OH-Zahl von 51 mg KOH/g, was einem Molekulargewicht von 2210 entspricht. Das ¹³CNMR-Spektrum zeigte, daß das Copolymer aus ca. 10% Propylenoxid und 90% Tetrahydrofuran entstanden war. Die Uneinheitlichkeit des Produktes M_w/M_n lag bei 1,8.

- Leerseite -

Nummer: 36 06 479
Int. Cl.4: C 08 G 65/20
Anmeldetag: 28. Februar 1986
Offenlegungstag: 3. September 1987
3606479

